文章编号:1673-9981(2016)04-241-05

Ce:YAG荧光玻璃的制备与光学性能*

贺龙飞[1],赵 维[1],张 康[1],张志清[1],何晨光[1],陈志涛[1],陈志武[2],范广涵[2]

1. 广东省半导体产业技术研究院,广东 广州 510650;2. 华南师范大学,光电子材料与技术研究所,广东 广州 510631

摘 要:用 Na_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 硼硅酸盐体系的低熔点玻璃作为基质玻璃,采用两步熔融法制备了Ce:YAG荧光玻璃.利用SEM,EDS和荧光光谱仪对样品进行了显微结构和光学性能分析.实验结果表明:样品由玻璃基质和Ce:YAG晶粒组成,晶粒均匀地分散在硼硅酸盐玻璃基质中;样品在340和460 nm处有两个激发峰,发射光谱在533 nm处有一宽峰,属于Ce^{3+}的5d→4f特征跃迁发射.Ce:YAG荧光玻璃是一种可用于白光LED的新型荧光材料.

关键词:YAG;荧光玻璃;白光LED

中图分类号:TQ171 **文献标识码**:A

白光LED作为二十一世纪的新型固态光源,有体积小、节能环保、响应速度快及使用寿命长等优点,已得到广泛地应用.目前,白光LED主要是采用荧光粉与环氧树脂或硅胶以一定的比例混合涂覆在蓝光LED芯片上实现的.

由于白光LED封装材料在使用过程中存在芯片功耗、荧光粉光转换过程中能量损失而导致荧光转换效率降低[1]、传统封装材料在高温和短波光长期照射下透过率会有所下降而产生的老化现象[2]及在大电流驱动下白光LED色坐标发生偏移使器件使用寿命缩短[3]等问题,因此采用耐高温的基质材料将荧光粉包覆起来,用于保护其荧光性能显得非常有必要.与环氧树脂材料相比,荧光玻璃[4-6]和荧光陶瓷[7-8]等新型无机块状荧光材料具有稳定性高、热导率高、耐热性良好及抗紫外性能和寿命长等特点,是解决上述问题的一类有效材料.目前,制备荧光玻璃的主要方法是熔融淬冷法[9],类似传统的玻璃高温熔融法,制备过程中温度高达1500~1600 ℃且需要较长时间的熔融和热处理,荧光粉在玻璃熔融过程中易分解,从而导致荧光转换效率大幅度地降低.近几年,研究人员开始采用低熔点玻璃与荧光粉混合烧结荧光玻璃的方法[10-11]使得烧结温度大大地降低,并且荧光粉转换效率也得到提高.Chun-Chin Tsai等人[12]在1300 ℃温度下制备了Ce:YAG荧光粉掺杂的SiO_2-Na_2O-Al_2O_3-Li_2O低熔点荧光玻璃,但这种低熔点玻璃存在成本高、能耗大等问题,制备过程中温度相对还是很高,依然会使荧光粉的发光性能降低.

本文中采用高低温两步熔融法,先采用熔融法制备低熔点玻璃粉,再将商用Ce:YAG荧光粉和低熔点玻璃粉末二次熔融,由于低熔点玻璃粉具有很大的比表面能,低熔点玻璃粉作为基质,在更低温度下就能和荧光粉熔融均化,最后经浇铸成型获得荧光玻璃.高低温两步熔融法能够有效地将荧光粉的性能保存下来,具有更大的优势.

1 实验部分

首先根据基质玻璃组成成分进行配料,将原料H_3BO_3,SiO_2,Al_2O_3,Na_2CO_3和Li_2CO_3按比例均

收稿日期:2016-08-23

* 基金项目:国家自然科学基金(11304048);广东省创新团队(2013C067);广东省自然科学基金(2015A030310023);广东省特支计划(2014TQ01C707);广东省科技厅(2015B010132005,2015B010112002)

作者简介:贺龙飞(1988-),男,湖南衡阳人,工程师,硕士.

万方数据

匀混合，置于电阻炉中熔制，熔制温度为 1250 ℃，保温 1 h，再将得到的玻璃液倒入冷水中进行水淬，得到透明的玻璃基质. 然后将玻璃基质捣碎、球磨，过 −0.074 mm 筛得到基质玻璃粉末，再将基质玻璃粉末与荧光粉按不同比例均匀混合，分别在 800～900 ℃下二次熔融，保温 30 min 后浇铸成型，再在 450 ℃下退火，最后随炉冷却，得到 Ce:YAG 荧光玻璃.

用荷兰飞利浦 QUANTA 400 型环境扫描电子显微镜对部分试样的微观形貌和组分进行分析，加速电压为 30 kV；用日本 Hitachi 公司的 F4500 型荧光分光光度计测试样品的激发光谱和发射光谱.

2 结果与讨论

2.1 Ce:YAG 荧光玻璃的显微分析

图 1 为采用高低温两步熔融法得到 Ce:YAG 不同含量的荧光玻璃表面的背散射电子像，放大倍数为 1600 倍. 从图 1 可见，样品呈现出两种不同颜色，用能谱仪对白色晶粒做了 EDS 分析，结果显示白色晶粒中 O，Al 和 Y 的含量较高，Ce 的含量较低，其元素的原子百分比(Y+Ce)：Al：O=2.4：5：13.2，可以判断 BSE 图中白色颗粒为 Ce:YAG 颗粒. 当 Ce:YAG 质量百分数为 10%时，荧光玻璃表面的 Ce:YAG 颗粒十分稀少，可能与 YAG 相部分分解有关；当质量百分数达到 20%时，白色颗粒明显变多，这跟 Ce:YAG 掺入量变多有直接关系.

图 2 为 Ce:YAG 含量为 20%时荧光玻璃表面放大 10000 倍的 SEM 图. 从图 2 可见：样品中未发现明显的缝隙和裂纹，也未发现有明显的杂物和气孔存在；Ce:YAG 颗粒形貌呈近球形，粒径大小十分均匀，平均尺寸约 0.5 μm，并且相对均匀地分散在玻璃基质中，只是局部小面积范围出现轻微聚集

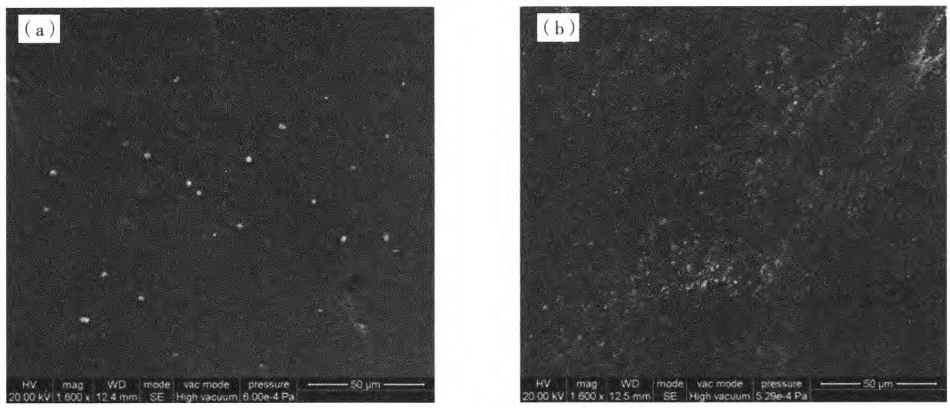

图 1 不同 Ce:YAG 含量荧光玻璃表面的背散射电子像
(a) w(Ce:YAG)=10%；(b)w(Ce:YAG)=20%
Fig. 1 Scanning electron microscopy of Ce:YAG glass phosphors

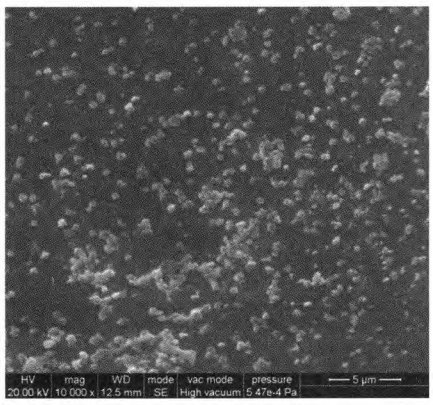

图 2 Ce:YAG 荧光玻璃表面的 BSE 图
Fig. 2 Scanning electron microscopy of Ce:YAG glass phosphor

现象. Ce:YAG 在透明陶瓷中的均匀分布有望解决白光 LED 封装的色温偏差、光谱空间分布不均及蓝圈和黄斑等问题，从而使白光 LED 具有更好的光品质和稳定性. 封装成白光 LED 时，样品的玻璃基体主要是用于透过 LED 芯片发射的蓝光，而 Ce:YAG 晶粒主要是将照射过来的蓝光转变成黄光，再与未被转换的蓝光配成白光.

2.2 Ce:YAG 荧光玻璃的光学性能

图 3 为在烧结温度为 900 ℃和保温 30 min 条件下制得的 Ce:YAG 不同含量的荧光玻璃样品的照片. 从图 3 可见，其中图 3(a)和图 3(b)的试样没有经过抛光处理，但还是可见荧光陶瓷下面的字迹，

万方数据

且随着 YAG:Ce 掺杂量增加，样品变得越来越黄，这说明样品在保证有良好的荧光性能的条件下还具有良好的透光性. 图 3(c)为经二次熔融后直接浇铸成型并退火后的荧光玻璃，试样中未发现气孔和裂纹，表明应力释放比较完全，这有利于后续封装白光 LED.

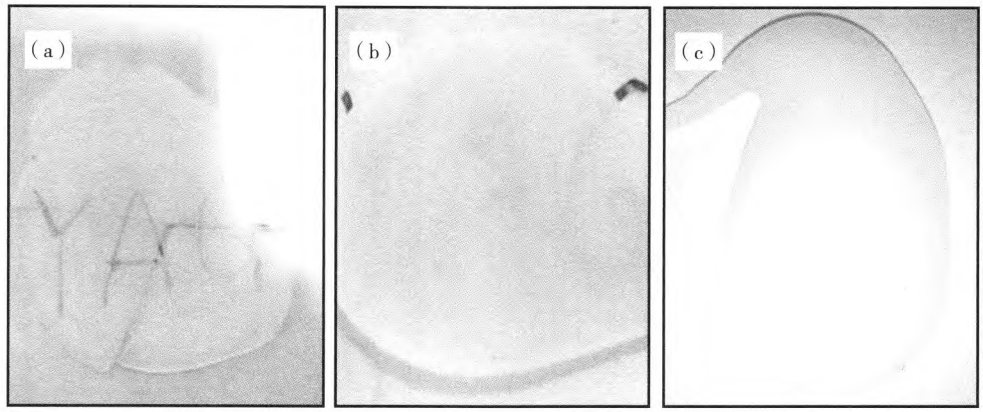

图 3　不同 Ce:YAG 含量荧光玻璃样品的数码照片

(a) w(Ce:YAG)=15%;(b) w(Ce:YAG)=20%;(C) w(Ce:YAG)=25%

Fig. 3　Appearance of Ce:YAG glass phosphors

图 4 为 Ce^{3+} 离子在 YAG 中的能级结构示意图. Ce^{3+} 在 $4f$ 轨道只有一个电子，YAG 晶体中 Ce^{3+} 取代具有 D2 对称性的 Y^{3+} 格位，受晶场的作用 Ce^{3+} 的 $4f$ 能级由于自旋耦合而劈裂为两个光谱支项 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$[13-14]，其中 $^2F_{5/2}$ 为基谱项，二者能级差为 2200 cm^{-1}，邻近的高能级为 $5d$ 能级，其能态被劈裂为 5 个子能级，最低 $5d$ 子能级距基态约为 22000 cm^{-1}[15].

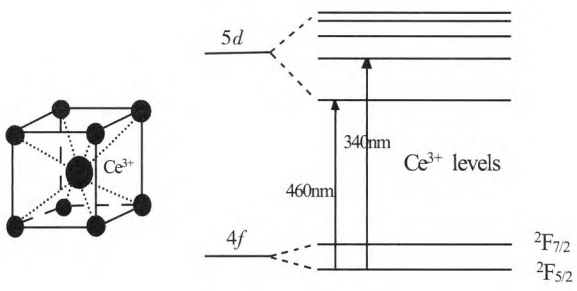

图 4　Ce^{3+} 离子在 YAG 中的能级结构图

Fig. 4　Energy level diagrams of Ce^{3+} ions in YAG

图 5 为 Ce:YAG 不同含量荧光玻璃样品的激发光谱，其中激发光谱波长为 533 nm，测试范围为 300～520 nm. 从图 5 可见，样品分别在 340 和 460 nm 处存在宽激发峰. 这两个较宽激发峰是由于电荷从 Ce^{3+} 的 $4f$ 基态到 $5d$ 激发态的跃迁引起的. 340 和 460 nm 的激发峰分别对应于 $^2F_{5/2}$ 至 $5d$ 激发态的最低和第二低的能级跃迁[16-17].

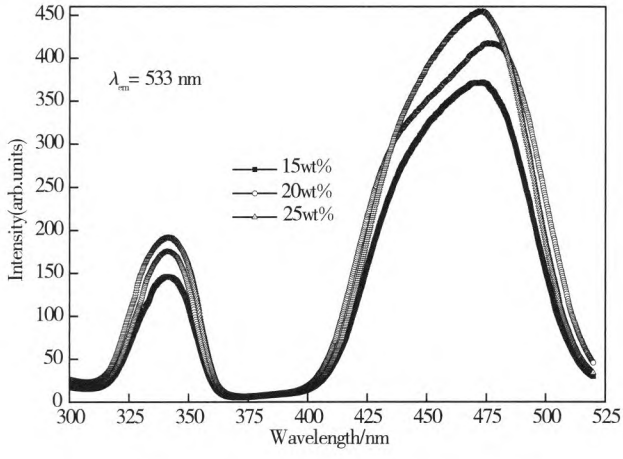

图 5　不同 Ce:YAG 含量荧光玻璃样品的激发光谱

Fig. 5　The excitation spectra of Ce: YAG glass phosphors by monitoring 535nm emission

图 6 为 Ce:YAG 不同含量荧光玻璃样品的发射光谱. 由于目前市场上 GaN 基蓝光 LED 芯片的发射波长都在 460 nm 左右，所以测试发射光谱选用的波长为 460 nm，测试范围为 500～700nm. 从图 6 可见，样品发射光谱为可见光区内的宽谱，范围在 500～600 nm 之间，最强发射峰位于 533 nm 处，颜色为黄色，属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射，该发光峰具有双重带特征，分别对应于 Ce^{3+} 离子 $5d$ 最低能量激发态向基态 $4f^1$ 的两个子能级 $^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$

万方数据

的跃迁[18]. 由于最强激发峰和发射峰都与最低 $5d$ 态能级相关，而激发态 $5d$ 电子的径向波函数可以很好地扩展到 $5s^2 5p^6$ 闭壳层之外，导致能级受外场的影响较大，得到激发和发射光谱均表现为宽峰.

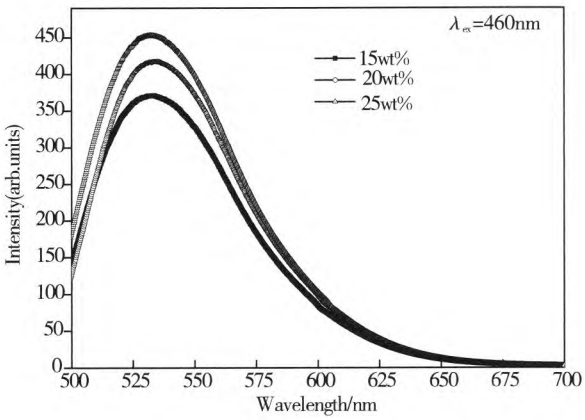

图 6 不同 Ce:YAG 含量荧光玻璃样品的发射光谱

Fig. 6 The emission spectra of Ce: YAG glass phosphors under 460nm excitation

由样品的激发光谱和发射光谱均可以看出，Ce:YAG 不同含量并没有改变其峰值和峰形，但相对强度随 Ce:YAG 的含量增加而增强. 当 w(Ce:YAG)=25%时，其强度最高，这是因为在 Ce:YAG 晶粒中，Ce^{3+} 为激活中心，随着玻璃样品中的 Ce:YAG 含量的增加，发光中心逐渐增加，发光强度增加. 这种荧光玻璃在发光性能方面非常匹配目前蓝光 LED 芯片，可有效地被波长 420～500 nm 的蓝光激发，发射 533 nm 左右黄光宽峰. 样品的玻璃基体主要是用于透过 LED 芯片发射的蓝光，Ce:YAG 晶粒主要是将照射过来的蓝光转变成黄光，使透过的蓝光再与黄光配成白光.

3 结 论

采用高低温两步熔融法并结合退火工艺得到了 Ce:YAG 荧光玻璃，Ce:YAG 晶粒相对均匀地分散在玻璃基质中. 样品在近紫外 340 nm 和蓝光区 460 nm 处有两个宽激发峰，且发射光谱范围在 500～600 nm 之间，最强发射峰位于 533 nm 处，属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射. 该种材料有望与蓝光 LED 芯片匹配制备出高光品质和高稳定性的白光 LED.

参考文献：

[1] PAN Y X, WU M M, SU Q, et al. Tailored photoluminescence of YAG: Ce phosphor through various methods[J]. J Phys Chem Solids, 2004, 65(5): 845-850.

[2] Steranka F M, Bhat J, Collins D, et al. High power LEDs-technology status and market applications [J]. Phys Status Solidi A, 2002, 194(2): 380-388.

[3] 吴海彬，王昌铃. 白光 LED 封装材料对其光衰影响的实验研究[J]. 光学学报，2005，25(8)：1091-1094.

[4] WANG J, TSAI C C, CHENG W C, et al. High thermal stability of phosphor-converted white light-emitting diodes employing Ce: YAG-doped glass [J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2011, 17(3): 741-746.

[5] YI K L, JIN S L, JONG H, et al. Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications [J]. Optics letters, 2012, 37(15): 3276-3278.

[6] 黄海宇，向卫东，张志敏，等. YAG:Ce,Mn 微晶玻璃的制备及光谱性能研究[J]. 中国稀土学报，2012，30(6)：726-731.

[7] Nishiura S, Tanabe S, Fujioka K, et al. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED [J]. Opt Mater, 2011, 33(5): 688-691.

[8] 贺龙飞，范广涵，雷牧云，等. $MgAl_2O_4$/Ce:YAG 透明陶瓷的制备及光学性能[J]. 光谱学与光谱分析，2013，33(5)：1175-1179.

[9] FUJITA S, SAKAMOTO A, TANABE S. Luminescence characteristics of YAG glass-ceramic phosphor for white LED[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2008, 14(5): 1387-1391.

[10] TSAI C C, CHENG W C, CHANG J K, et al. Ultra-high thermal stable glass phosphor layer for phosphor-converted white light-emitting diodes[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(6): 427-432.

[11] ZHANG R, LIN H, YU Y L, et al. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce^{3+}: YAG phosphor-in-glass[J]. Laser & Photonics Reviews, 2014, 8(1): 158 - 164.

[12] TSAI C C, CHENG W C, CHANG J K, et al. Ultra-high thermal-stable glass phosphor layer for phosphor-converted white light-emitting diodes[J]. Journal of Display Technology, 2013, 9(6): 427-432.

[13] RAUKAS M, BASUN S A, SCHAIK W V, et al. Luminescence efficiency of cerium doped insulators: the role of electron transfer processes[J]. Appl Phys

万方数据

Lett，1996，69(22)：3300.

[14] 杨杰慧，徐游. $Ce_xY_{3-x}Al_5O_{12}$ 中 Ce^{3+} 的 4f 多重态耦合对其磁矩和磁光性能的影响[J]. 物理学报，1997，49(1)：170.

[15] LAKSHMINARASIMHAN N，VARADARAJU U V. White-light generation in $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$，Ce^{3+} under near-UV excitation：A novel phosphor for solid-state lighting[J]. J Electrochem Soc，2005，152(9)：152.

[16] 张凯，刘河洲，仵亚婷，等. YAG:Ce 纳米荧光粉发光的温度依赖特性[J]. 无机材料学报，2008，23(5)：1045-1048.

[17] 马林，胡建国，万国江，等. YAG:Ce 发光材料合成的助熔剂研究[J]. 发光学报，2006，27(3)：348-352.

[18] 杨新，石云，李红军，等. Ce:YAG 晶体和透明陶瓷的光学和闪烁性能[J]. 物理学报，2009，58(11)：8050-8054.

Preparation and optical properties of Ce:YAG glass phosphors

HE Longfei[1]，ZHAO Wei[1]，ZHANG Kang[1]，ZHANG Zhiqing[1]，HE Chenguang[1]，CHEN Zhitao[1]，CHEN Zhiwu[2]，FAN Guanghan[2]

1. *Guangdong Institute of Semiconductor Industrial Technology，Guangzhou* 510650，*China*；2. *Institute of Optoelectronic Materials and Technology，South China Normal University，Guangzhou* 510631，*China*

Abstract：The Ce：YAG glass phosphor based on Na_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2 borosilicate glass was prepared by two-step melting methods，and it were characterized by scanning electron microscope (SEM)，energy dispersive spectrometer (EDS) and fluorescence spectrometer，respectively. The results show that the Ce:YAG glass phosphor is composed of glass and Ce:YAG，and the Ce:YAG phase dispersed well in the matrix of glass. The excitation spectra had a weak band at 340nm and a strong band at 460 nm. The broad emission peaks at about 533 nm is attributed to 5d→4f transition of Ce^{3+} ions. All results show that Ce:YAG glass phosphors may be a promising fluorescent material for white LED applications.

Key words：YAG；glass phosphor；white LED

万方数据